

Corrosion resistant hexavalent chromium-free chromate coating

Patent Number: DE19638176
Publication date: 1998-04-16
Inventor(s): HUELSER PETER (DE); JANSEN ROLF (DE)
Applicant(s):: SURTEC PRODUKTE UND SYSTEME FU (DE)

Requested Patent: DE19638176

Application Number: DE19961038176 19960918

Priority Number(s): DE19961038176 19960918

IPC Classification: C23C22/48 ; C23C22/53 ; C23C22/56

EC Classification: C23C22/48, C23C22/53, C23C22/56

Equivalents:

Abstract

A novel Cr(VI)-free chromate layer for metal surfaces, especially of Zn, Cd, Al or their alloys with each other and/or with other metals (especially Fe), exhibits a corrosion resistance of >100 hrs. in the salt spray test of DIN 50021 SS until initial attack according to DIN 50961 chapter 10. Preferably, the layer is more than 100 nm thick and, on zinc, has a greenish red-green iridescent colour. A process for producing Cr(VI)-free chromate layers, providing a corrosion protection at least as good as that of conventional Cr(VI)-containing yellow chromate coatings, involves treating a metal surface (especially of Zn, Cd, Al or their alloys with each other and/or with other metals, especially Fe) with a solution of a Cr(III) complex and a salt, the novelty being that the Cr(III) complex is present in higher concentration than in conventional trivalent blue chromating solutions and/or has ligand exchange kinetics more rapid than the fluoride exchange kinetics in Cr(III) fluoro-comp lexes. Also claimed are (i) a concentrate for producing a Cr(III) passivating solution for the metal surfaces described above, in which the Cr(III) is in Cr(III) fluoro-complexes; and (ii) a passivating bath for the metal surfaces described above, in which the passivating component comprises 5-100 (preferably 10-30, especially 20) g/l Cr(III) and in which the bath preferably has pH 1.5-3, especially 2-2.5. Further claimed are (i) a method of passivating the metal surfaces described above by dipping in the above passivating solution; and (ii) a passive layer obtained by the above method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 196 38 176 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 23 C 22/48
C 23 C 22/53
C 23 C 22/56

⑯ Aktenzeichen: 196 38 176.2
⑯ Anmeldetag: 18. 9. 96
⑯ Offenlegungstag: 16. 4. 98

DE 196 38 176 A 1

⑯ Anmelder:

SurTec Produkte und Systeme für die
Oberflächenbehandlung GmbH, 65468 Trebur, DE

⑯ Vertreter:

Kuhnen, Wacker & Partner, Patent- und
Rechtsanwälte, 85354 Freising

⑯ Erfinder:

Jansen, Rolf, 55276 Oppenheim, DE; Hülser, Peter,
65468 Trebur, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Chrom(VI)freie Chromatschicht sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 196 38 176 A 1

DE 196 38 176 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Chrom(VI)freie Chromatschichten gemäß Anspruch 1 ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 4, ein Konzentrat gemäß Anspruch 7, ein Passivierungsbad gemäß Anspruch 11, ein Verfahren 5 zur Passivierung gemäß Anspruch 17 sowie eine Passivschicht gemäß Anspruch 21.

Metallische Werkstoffe insbesondere Eisen und Stahl werden verzinkt oder verkadmert, um sie vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, daß es noch unedler ist als das Grundmetall und deshalb den korrosiven Angriff zunächst ausschließlich auf sich zieht, es fungiert als Opferschicht. Das Grundmetall 10 des betreffenden verzinkten Bauteils bleibt unversehrt, solange es noch durchgehend mit Zink bedeckt ist, und die mechanische Funktionalität bleibt über längere Zeiträume erhalten als bei unverzinkten Teilen. Dicke Zinkschichten gewähren natürlich einen höheren Korrosionsschutz als dünne Schichten – der korrosive Abtrag von dicken Schichten dauert eben länger.

Der korrosive Angriff auf die Zinkschicht ihrerseits kann durch das Aufbringen einer Chromatierung stark verzögert werden, und somit wird auch die Grundmetallkorrosion noch weiter hinausgezögert als durch eine Verzinkung alleine. 15 Der Korrosionsschutz durch das Schichtsystem Zink/Chromatierung ist erheblich höher als nur durch eine gleichdicke Zinkschicht. Ferner wird durch eine Chromatierung auch die optische Beeinträchtigung eines Bauteils durch Umwelteinflüsse hinausgezögert – auch die Korrosionsprodukte von Zink, der sogenannte Weißrost, wirken sich störend auf das Aussehen einer Bauteils aus.

Die Vorteile einer aufgebrachten Chromatierung sind so groß, daß fast jede galvanisch verzinkte Oberfläche zusätzlich 20 auch chromatiert wird. Der Stand der Technik kennt vier nach ihren Farben benannte Chromatierungen, die jeweils durch Behandeln (Tauchen, Spritzen, Rollen) einer verzinkten Oberfläche mit der entsprechenden wäßrige Chromatierungslösung aufgebracht werden. Ferner sind Gelb- und Grünchromatierungen für Aluminium bekannt, die auf analoge Weise hergestellt werden. Es handelt sich jedenfalls um unterschiedlich dicke Schichten aus im wesentlichen amorphem Zink/Chromoxid (bzw. Aluminium/Chromoxid) mit unstöchiometrischer Zusammensetzung, einem gewissen Wassergehalt 25 und eingebauten Fremdionen.

Bekannt und nach DIN 50960 Teil 1 in Verfahrensgruppen eingeteilt sind:

1 Farblos- und Blauchromatierungen, Gruppen A und B

30 Die Blauchromatierungsschicht ist bis zu 80 nm dick, schwach blau in der Eigenfarbe und weist je nach Schichtdicke eine durch Lichtbrechung erzeugte goldene, rötliche, bläuliche, grünliche oder gelbe Irisierfarbe auf. Sehr dünne Chromatschichten fast ohne Eigenfarbe werden als Farbloschromatierungen (Gruppe A) eingestuft. Die Chromatierungslösung kann in beiden Fällen sowohl aus sechswertigen als auch aus dreiwertigen Chromaten sowie Gemischen aus beiden, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren bestehen. Es gibt fluoridhaltige und fluoridfreie Varianten. Die Anwendung der 35 Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Blauchromatierungen beläuft sich auf 10–40 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppen A und B nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 8 h für Trommelware und 16 h für Gestellware.

2 Gelbchromatierungen, Gruppe C

40 Die Gelbchromatierungsschicht ist etwa 0,25–1 µm dick, goldgelb gefärbt und häufig stark rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren. Die gelbe Farbe röhrt von dem signifikanten Anteil (80–220 mg/m²) sechswertigen Chroms her, das neben 45 dem bei der Schichtbildungsreaktion durch Reduktion erzeugten dreiwertigen Chrom, eingebaut wird. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Gelbchromatierungen beläuft sich auf 100–200 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe C nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 96 h für Gestellware.

3 Olivchromatierungen, Gruppe D

50 Die typische Olivchromatierungsschicht ist bis zu 1,5 µm dick, deckend olivgrün bis olivbraun. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren, insbesondere Phosphaten bzw. Phosphorsäure und kann auch Formiate enthalten. In die Schicht werden erhebliche Mengen von Chrom(VI) (300–400 mg/m²) eingelagert. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Olivchromatierungen beläuft sich auf 200–400 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe D nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 120 h für Gestellware.

4 Schwarzchromatierungen, Gruppe F

60 Die Schwarzchromatierungsschicht ist im Grunde eine Gelb- oder Olivchromatierung, in die kolloidales Silber als Pigment eingelagert ist. Die Chromatierungslösungen haben in etwa die gleiche Zusammensetzung wie Gelb- oder Olivchromatierungen und enthalten zusätzlich Silberionen. Auf Zinklegierungsschichten wie Zn/Fe, Zn/Ni oder Zn/Co lagert sich bei geeigneter Zusammensetzung der Chromatierungslösung Eisen-, Nickel- oder Cobaltoxid als Schwarzpigment in die Chromatschicht ein, so daß in diesen Fällen Silber nicht erforderlich ist. In die Chromatschichten werden erhebliche Mengen Chrom(VI) eingebaut, und zwar je nach dem, ob eine Gelb- oder eine Olivchromatierung die Basis darstellt. zwi-

DE 196 38 176 A 1

schen 80 und 400 mg/m². Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Schwarzchromatierungen auf Zink beläuft sich auf 50–150 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe E nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 24 h für Trommelware und 48 h für Gestellware. Schwarzchromatierungen auf Zinklegierungen liegen erheblich oberhalb der genannten Werte.

5

6 Grünchromatierungen für Aluminium, Gruppe E

Die Grünchromatierung auf Aluminium (bekannt auch als Alugrün) ist mattgrün und nicht irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren sowie insbesondere aus Phosphaten und Silicofluoriden. Die sich bildende Chromat-Phosphatschicht ist, wie Iod/Stärke-Tests zeigen, entgegen der landläufigen Meinung nicht immer 100%ig Chrom(VI)frei. Die Herstellung von Alugrün in Chromatierungslösungen auf der Basis von ausschließlich Chrom(III) ist unbekannt.

10

Nach dem Stand der Technik lassen sich dicke Chromatschichten mit hohem Korrosionsschutz > 100 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 (Juni 1987) Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2. 1.2, ohne Versiegelung und weitere besondere Nachbehandlung (DIN 50961, Kapitel 9) nur durch Behandlung mit gelösten ausgesprochen giftigen Chrom(VI)-Verbindungen herstellen. Dementsprechend enthalten die Chromatschichten mit den genannten Anforderungen an den Korrosionsschutz noch diese ausgesprochen giftigen und karzinogenen Chrom(VI)-Verbindungen, die zudem nicht vollständig in der Schicht immobilisiert sind. Die Chromatierung mit Chrom(VI)-Verbindungen ist hinsichtlich Arbeitsschutz problematisch. Der Gebrauch von verzinkten und mit Chrom(VI)-Verbindungen hergestellten Chromatierungen wie z. B. die weitverbreiteten Gelbchromatierungen z. B. auf Schrauben stellt ein Gefährdungspotential der Bevölkerung dar und erhöht das allgemeine Krebsrisiko.

15

Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine chrom(VI)freie, dicke Chromatschicht mit hohem Chromanteil auf Zink, Cadmium oder Aluminium zur Verfügung zu stellen.

20

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt bezüglich einer Schicht durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 21, verfahrenstechnisch durch die Merkmale der Ansprüche 4 und 17 und hinsichtlich einer Zusammensetzung, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Merkmale der Ansprüche 7 und 11.

25

Die Unteransprüche stellen bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aufgrund der Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie anhand von theoretischen Überlegungen, die einerseits nicht bindend sind und andererseits in Kenntnis der vorliegenden Erfindung von den Erfindern angestellt wurden.

30

Beispiel 1

Es wurde folgendes Experiment durchgeführt:

35

Kleine Stahlteile wurden elektrolytisch glanzverzinkt (ca. 15 um) und nach der Verzinkung einzeln getaucht in eine kochende (ca. 100°C), wäßrige Lösung enthaltend:

100 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)

40

100 g/l NaNO₃

15,75 g/l NaF

26,5 g/l Citronensäure · 1 aq

die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 30 s. Die Teile wurden daraufhin mit Wasser gespült und im Luftstrom getrocknet. Auf den Teilen hatte sich eine grünliche stark irisierende Schicht, wie sich später herausstellte, aus Zink/Chromoxid gebildet. Überraschenderweise zeigte sich beim Korrosionstest im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS, daß die ausgebildete Chromatschicht einen Korrosionsschutz bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2.1.2 von sensationellen 1000 h aufwies.

45

Die neue grünliche Chromatschicht hatte eine Schichtdicke von ca. 800 nm und wurde auf chrom(VI)freiem Wege erzeugt und war nachweislich chrom(VI)frei.

50

Die Herstellungsmethode nach Beispiel 1 für die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatierung ist für konventionelle Anlagen wegen der relativ hohen Temperatur der Prozeßlösung nicht sehr wirtschaftlich. Weitere theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung und weitere Versuche führten schließlich zu wirtschaftlichen Herstellungsbedingungen.

55

Theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung

55

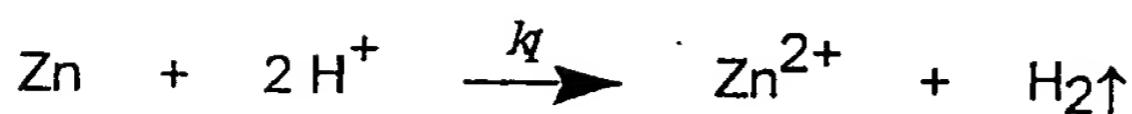
Die Chromatierung von Zink geschieht durch die Ausbildung einer sogenannten Konversionsschicht auf der Zinkoberfläche, d. h. die Zinkoberfläche reagiert chemisch mit der Chromatierungslösung und wird in eine Chromatschicht konvertiert. Die Ausbildung von Konversionsschichten ist ein dynamischer Prozeß jenseits vom chemischen Gleichgewicht. Zur Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse muß man sich deshalb der chemischen Kinetik bedienen. Mit dem speziell aufgestellten kinetischen Modell ließen sich Ansatzpunkte zur Optimierung der vorliegenden Erfindung gewinnen.

60

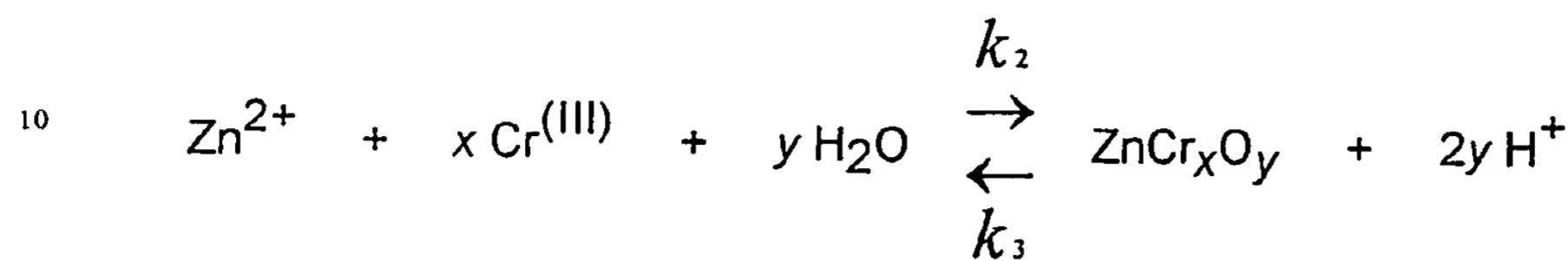
Die Konversionsschichtbildung in einer Chromatierungslösung auf der Basis von Chrom(III) läßt sich anhand von zwei Reaktionsgleichungen beschreiben:

65

11 Elementares Zink geht durch Säureangriff in Lösung:



5 II und fällt zusammen mit Chrom(III) als Zinkchromoxid auf der Zinkoberfläche aus:



15

Das kinetische Modell muß Differentialgleichungen für die Konzentrationsverläufe von Zn^{2+} , H^+ , $\text{Cr}^{(III)}$ und für das Dickenwachstum der ZnCrO -Schicht umfassen. In den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen wurde durch Einfügung des Terms $1/(1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2$ berücksichtigt, daß Reaktion I durch die aufwachsende Passivschicht zunehmend gebremst wird. p_1 ist ein Maß für die Dicke der Schicht.

$$25 \quad \frac{dc_{\text{Zn}^{2+}}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{H}^+} / (1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2 \quad \text{Reaktion I}$$

$$- k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} + k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \cdot (c_{0,\text{Zn}^{2+}} - c_{\text{Zn}^{2+}}) \quad \text{Stofftransport}$$

30

$$35 \quad \frac{dc_{\text{H}^+}}{dt} = -2k_1 \cdot c_{\text{H}^+} / (1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2 \quad \text{Reaktion I}$$

$$+ 2k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} - 2k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \cdot (c_{0,\text{H}^+} - c_{\text{H}^+}) \quad \text{Stofftransport}$$

40

$$45 \quad \frac{dc_{\text{Cr}^{(III)}}}{dt} = -xk_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} + xk_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \cdot (c_{0,\text{Cr}^{(III)}} - c_{\text{Cr}^{(III)}}) \quad \text{Stofftransport}$$

50

$$\frac{dm_{\text{ZnCrO}}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} - k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) \quad \text{Reaktion II}$$

55 Der Term $\tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}})$ steht für die zwingende Voraussetzung der Rückreaktion II, nämlich das Vorhandensein von ZnCrO . Die \tanh -Funktion sorgt für einen gleitenden Übergang von 0 auf 1, der sich mit p_2 einstellen lässt. Das Differentialgleichungssystem wurde mittels Computer numerisch gelöst. Als Ergebnis wurden der Schichtdickenverlauf und die Konzentrationsverläufe über die Zeit erhalten. Als Anfangswerte zur Zeit $t_0 = 0$ dienten:

$$c_{0,\text{Zn}^{2+}} = 0$$

$$c_{0,\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ mol/l (pH 2)}$$

$$c_{0,\text{Cr}^{(III)}} = 0.5 \text{ mol/l}$$

$$m_{0,\text{ZnCrO}} = 0.$$

60 In Bild 1 sind die Schichtdickenverläufe für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 dargestellt. Für einen guten Korrosionsschutz sollte die Passivschicht so dick und gleichzeitig so kompakt wie möglich sein.

65 Fig. 1 zeigt eine Computersimulation des kinetischen Modells zur Chromatierung von Zink für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten.

Je schneller die anfängliche Zinkauflösung (Geschwindigkeitskonstante k_1) und je schneller das gelöste Zink mit dem Chrom(III) ausfällt (Geschwindigkeitskonstante k_2), umso dicker wird die Chromatschicht. Das Schichtwachstum wird

DE 196 38 176 A 1

stark begünstigt, wenn bereits gelöstes Zink im Bad vorliegt, das ergaben Simulationen mit $C_{0,Zn}^{2+} > 0$. Ein niedriger pH-Wert begünstigt die Zinkauflösung, sorgt aber auch für eine verstärkte Rücklösung der Schicht.

Optimierung der Erfindung der grünlichen chrom(VI)freien Zinkchromatierung

Aus dem Modell lassen sich im Grunde zwei Forderungen für die Herstellung einer möglichst dicken Chromatschicht aufstellen. Die Reaktion I und die Hinreaktion II müssen so schnell wie möglich ablaufen, die Rückreaktion II muß langsam bleiben. Hierfür ergeben sich folgende Ansatzpunkte:

Reaktion I

a pH-Optimierung

5

b Vermeidung von Inhibitoreinschleppung aus dem Zinkbad

10

c Zugabe von Oxidationsmitteln zur Beschleunigung der Zinkauflösung

d Beschleunigung der Zinkauflösung durch Bildung von galvanischen Elementen.

Hinreaktion II

e Die Geschwindigkeitskonstante k_2 sollte so groß wie möglich sein. Chrom(III)-Komplexe haben allgemein eine langsame Kinetik. Durch Einsatz geeigneter Liganden sollte sich die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen lassen.

15

f Bei Verwendung weitere Übergangsmetallkationen in der Chromatierungslösung ergeben sich i. a. auch höhere Geschwindigkeitskonstanten als für Cr(III). Ferner können diese Übergangsmetallkationen als Katalysatoren beim Ligandenaustausch am Chrom(III) wirken.

Rückreaktion II

20

g Einbau von schwer rücklösbaren Hydroxiden, z. B. Nickel-, Cobalt- und/oder Kupferhydroxid.

Es wurden Reihenversuche durchgeführt. Die Ansatzpunkte a und b sind dem Fachmann bekannt. Die Beschleunigung der Zinkauflösung über die Punkte c und d führte zwar auch zu dicken, allerdings gelblichen Überzügen mit einem Chrom/Zink-Verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 3, die nur einen geringen Korrosionsschutz aufwiesen. Es zeigte sich, daß gute Korrosionsschutzwerte erst bei Chrom/Zink-Verhältnissen oberhalb von 1 : 2 erreichbar sind.

25

Ein höheres Chrom/Zink-Verhältnis bei gleichzeitig dickeren Chromatschichten erhält man bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante k_2 (Ansatzpunkt e) bzw. Beschleunigung der Hinreaktion II. Nachdem die Erfinder der vorliegenden Anmeldung erkannt hatten, daß heiße Chrom(III)-Lösungen zu überraschenden Passivschichten führen, gibt es im Zusammenhang mit den theoretischen Überlegungen der Erfinder folgende Möglichkeiten:

30

- Erhöhung der Temperatur der Chromatierungslösung und/oder der Teileoberfläche
- Erhöhung der Chrom(III)-Konzentration in der Prozeßlösung
- Beschleunigung der Ligandenaustauschkinetik am Chrom(III). Hierzu muß man wissen, daß Chrom(III) in wässrigen Lösungen im wesentlichen in Form von hexagonalen Komplexen vorliegt die im allgemeinen eine hohe kinetische Stabilität aufweisen und ferner, daß der Ligandenaustausch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Hinreaktion II ist. Durch Auswahl geeigneter Komplexliganden, mit denen das Chrom(III) kinetisch weniger stabile Komplexe bildet, wird demnach k_2 erhöht.
- Zusatz von Elementen in die Chromatierungslösung, die auf den Ligandenaustausch katalytisch wirken.

35

In Reihenversuchen erwiesen sich Chelatliganden (wie Di- und Tricarbonsäuren sowie Hydroxydi- und Hydroxytricarbonsäuren) als solche, die kinetisch weniger stabile Komplexe mit Chrom(III) bildeten. Wohingegen die Fluoridkomplexe kinetisch sehr stabil sind. Bei Verwendung nur solcher Chelatliganden zur Komplexierung des Chrom(III) und Verzicht auf Fluorid in der Passivierungslösung wurden ausgezeichnete Resultate auch bei einer Behandlungstemperatur von nur 60°C erzielt, wie die Beispiele 2 und 3 zeigen.

40

Beispiel 2

Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahlteile wurden in eine wässrige Chromatierungslösung enthaltend:

50 g/l $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$ (dreiwertiges Chromsalz)

50

100 g/l $NaNO_3$

31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 250 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

45

Malonsäure ist ein Ligand, der eine am Chrom(III) eine schnellere Ligandenaustauschkinetik ermöglicht als das Fluorid aus Beispiel 1. Ein guter Korrosionsschutz, der die Mindestanforderung von DIN 50961 für die Verfahrensgruppe C (Gelbchromatierung) bei weitem übertrifft, läßt sich somit schon bei 60°C erreichen.

55

Beispiel 3

60

Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahlteile wurden in eine wässrige Chromatierungslösung bestehend aus:

50 g/l $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$ (dreiwertiges Chromsalz)

65

3 g/l $Co(NO_3)_2$

100 g/l $NaNO_3$

31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 350 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

DE 196 38 176 A 1

Cobalt ist ein Element, daß nach der Modellvorstellung den Ligandenaustausch katalysieren und ferner durch Einbau von kinetisch stabilen Oxiden in die Chromatschicht die Rückreaktion II reduzieren könnte, so daß die Chromatschicht insgesamt dicker werden sollte. Auch in diesem Punkt wird die für die vorliegende Erfindung aufgestellte Modellvorstellung durch die Praxis gestützt. Der Korrosionsschutz ließ sich allein durch Zusatz von Cobalt in die Chromatierungslösung nochmals im Vergleich zu Beispiel 3 deutlich steigern.

Neue grünliche Chromatierungsschichten auf Zink wurden analog zu Beispiel 2 bei 40, 60, 80 und 100°C hergestellt. Die Schichtdicken der jeweiligen Chromatschichten wurden mittels Rutherford-Rückstreu-Experimenten (RBS = Rutherford-Backscattering) ermittelt. In der Tabelle aufgeführt sind zusätzlich die korrespondierenden Korrosionsschutzwerte in Stunden Salzsprühshrank nach DIN 50021 SS bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10.

	J/°C	d/nm	Korr.-Schutz/h
10	40	100	50-60
15	60	260	220-270
20	80	400	350-450
25	100	800	800-1200

Je nach dem verwendeten Komplexliganden, in Beispiel 2 und 3 Malonat, lassen sich zum Teil noch erheblich höhere Schichtdicken und Korrosionsschutzwerte erzielen. Mit Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält (-NR₂, -PR₂ wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder -SR, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist), ist es möglich, die aufgezeigten Schichteigenschaften in Grenzen auch bei Raumtemperatur zu erzeugen.

Weitere vorteilhafte Liganden ergeben sich aus der Aufzählung gemäß Anspruch 6 und 8.

Die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatschicht ist demnach je nach Herstellungstemperatur zwischen 100 und 1000 nm dick, schwach grün in der Eigenfarbe und rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht aus dreiwertigen Chromaten, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb 40°C. Der Korrosionsschutz von unverletzten grünlichen chrom(VI)freien Chromatierungen beläuft sich je nach Herstellungstemperatur auf 100-1200 h im Salzsprühshrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Damit erfüllt die neue Chromatierung die Mindestforderungen an den Korrosionsschutz für die Verfahrensgruppen C und D nach DIN 50961 (Kapitel 10, Tabelle 3) und zwar ohne Chrom(VI) weder bei der Herstellung noch im Produkt.

35 Beispiel 4

In Aluminiumbeize vorbehandelte Aluminiumteile wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung enthaltend: 50 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)

3 g/l Co(NO₃)₂

40 100 g/l NaNO₃

31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühshrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 350 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

45 Die Passivschicht war grau.

In unserer Industriegesellschaft sind verzinkte und chromatierte Metallocberflächen allgegenwärtig. Bisher ließ sich ein guter Korrosionsschutz nur auf der Basis von toxischem Chrom(VI) erreichen. Die Chromatierung ist ein neuartiges Verfahren auf der Basis von ungiftigen Chrom(III)-Verbindungen und ist als umweltfreundlicher Ersatz der Gelb- und Oliv-chromatierungen gedacht.

50

Einleitung

Chromatierte Zinkschichten sind leicht herzustellen, relativ preisgünstig, in mehreren Farben verfügbar und verändern weder Durchmesser noch Form der beschichteten Teile signifikant.

55 Trotz dieser Vorteile ist (nicht nur) die Automobilindustrie dabei, Zink durch andere Beschichtungen zu ersetzen oder zumindest nach praktikablen Alternativen zu suchen. Solche Alternativen sind beispielsweise Zinklegierungen oder kombinierte Pigment/Binder-Beschichtungen mit spezieller Anlagentechnik und Trocknung. Tabelle 1 gibt einen Überblick.

Ein wesentlicher Aspekt für die Suche nach Alternativen ist neben Korrosionsschutz und Temperaturbeständigkeit die 60 Bewertung des Schichtsystems in toxikologischer Hinsicht.

Sechswertiges Chrom ist sensibilisierend, in größerer Konzentration akut giftig, außerdem sind Chromate, insbesondere Zinkchromatstäube, krebsfördernd. Chromat kann über die Haut, z. B. durch Berührung verzinkter und chromatisierter Metallteile aufgenommen werden. So enthält eine typische Gelbchromatierung auf Zink immerhin 80 bis 220 mg sechswertiges Chrom je m², davon ist ein signifikanter Anteil löslich. Manche Firmen [1] versuchen, zumindest eine Höchstgrenze für den in Schweiß mobilisierbaren Anteil festzulegen; in zahlreichen japanischen Betrieben werden chromatierte Teile nur mit Handschuhen verarbeitet.

Krebserkrankungen können durch viele Faktoren ausgelöst werden. Die einzelnen Ursachen (Ernährung, Rauchen, Beruf, Alkohol, Umwelteinflüsse) verstärken sich in der Summe. Das Krebsrisiko durch die Berührung von z. B. gelb-

DE 196 38 176 A 1

chromatierten Schrauben ist für jeden Einzelnen sicherlich gering [2], und es liegt von daher kein Grund zu panischen Reaktionen vor. Mit Blick auf die gesamte Bevölkerung würde ein Verzicht auf sechswertige Chromatierungen auf jeden Fall der Gesundheitsvorsorge im allgemeinen und dem Arbeitsschutz im speziellen dienen. Dem standen bisher die technischen Vorteile und der niedrige Preis sechswertiger Chromatierungen gegenüber.

Tabelle 1 zeigt Charakteristik von Zink und Zinklegierungen sowie alternativen Beschichtungen. 5

* Neutraler Salzsprühstest, bis zum ersten Auftreten weißer (Überzugs-) Korrosion; für Dacromet [3] und DELTA-Tone [4] sind die Werte bis zur Grundmetallkorrosion (Rotrost) angegeben, da diese beiden Beschichtungen keinen "Weißrost" zeigen.

** ja: besteht 2 h Wärmebehandlung bei 120°C ohne Verminderung des Korrosionsschutzes

(ja): besteht 2 h Wärmebehandlung bei 120°C mit leichter Verminderung des Korrosionsschutzes

nein: 1 h Wärmebehandlung bei 120°C zerstört den Korrosionsschutz 10

Korrosionsschutz durch Zink und Chromatierung

Stahl wird verzinkt, um ihn vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, daß es noch unedler ist als Eisen und deshalb den korrosiven Angriff zunächst ausschließlich auf sich zieht. Das betreffende verzinkte Bauteil bleibt unversehrt, solange es noch durchgehend mit Zink bedeckt ist. Der korrosive Angriff auf die Zinkschicht ihrerseits kann durch eine Chromatierung stark verlangsamt werden, so daß der Korrosionsschutz durch das Schichtsystem Zink/Chromatierung erheblich höher ist als nur durch die Zinkschicht. 15

Im wesentlichen kommen vier Chromatierungstypen zum Einsatz, die nach der Farbe der erzeugten Chromatschicht unterschieden werden und deren Kenndaten Tabelle 1 aufführt. 20

Tabelle 2 zeigt Chromatierungsverfahren für Zink nach dem Stand der Technik.

* sechswertige Blauchromatierungsverfahren sind veraltet und werden hier nicht betrachtet

** unverletzte Chromatschichten ohne zusätzliche Hilfsmittel wie Versiegelungen, Wachse etc.

Beim direkten Vergleich zwischen der dreiwertigen Blauchromatierung und der sechswertigen Gelbchromatierung zeigt sich die deutliche Abhängigkeit des Korrosionsschutzes von der Schichtdicke der Chromatschicht, die im Vergleich zur Blauchromatierung um den Faktor 5–10 dickere Gelbchromatierung weist auch einen 5–10fach höheren Korrosionsschutz auf. 25

Die Bilder 1 und 2 zeigen hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten von Stahlblechen, die glanzverzinkt und dreiwertig blauchromatiert bzw. sechswertig gelbchromatiert wurden. Der Betrachtungswinkel ist jeweils 40°, so daß die erkennbaren Chromatschichtdicken um einen Faktor von $\cos(40^\circ) = 0,77$ verkürzt erscheinen. 30

Bild 1 zeigt die Bruchkante eines glanzverzinkten und dreiwertig blauchromatierten Stahlbleches bei 40.000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Blauchromatierung = 60 nm.

Bild 2 zeigt die Bruchkante eines glanzverzinkten und sechswertig gelbchromatierten Stahlbleches bei 40.000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Gelbchromatierung = 300 nm. 35

Hypothesen zum Chrom(VI)ersatz in Zinkpassivierungen

1. Wenn der Korrosionsschutz einer Chromatschicht einzig auf ihrer Barrierefunktion beruhen würde, so müßte es möglich sein, mit dreiwertigen Chromatierungen entsprechender Schichtdicke ähnliche Korrosionsschutzwerte zu erzielen wie mit einer sechswertigen Gelbchromatierung. 40

2. Der Gegenwart von Chrom(VI) in Chromatschichten wird eine korrosionsschützende Wirkung zugeschrieben. Wenn dieses zuträfe, so wäre man mit dreiwertigen Chromatierungen hinsichtlich des erzielbaren Korrosionsschutzes immer im Nachteil. 45

Erzeugung von dicken dreiwertigen Chromatierungsschichten

Zur Überprüfung der beiden genannten Hypothesen wurde eine Chromatschicht auf der Basis von ausschließlich dreiwertigen Chromverbindungen mit der Dicke von sechswertigen Chromatierungen erzeugt. Das Verfahren, das in üblichen galvanotechnischen Anlagen durchführbar ist, wurde inzwischen zum Patent angemeldet. Es ist technisch möglich, Schichtdicken und Chromgehalte ähnlich einer Olivchromatierung zu erzeugen. Im folgenden wird jedoch stets auf die einer Gelbchromatierung vergleichbare Schicht Bezug genommen. 50

Die Bruchkante (Bild 3) eines glanzverzinkten und dreiwertig passivierten Stahlbleches bei 40.000facher Vergrößerung zeigt, daß diese Schicht nahezu exakt die gleiche Dicke aufweist wie die Gelbchromatierung in Bild 2. 55

Bild 3 zeigt die Bruchkante eines glanzverzinkten und chromitierten Stahlbleches bei 40.000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Chromatierung = 300 nm.

Es schien nunmehr angebracht, zwischen den Chromatschichten auf dreiwertiger und denjenigen auf sechswertiger Basis in ihrer Benennung deutlicher zu unterscheiden. Die alte IUPAC-Nomenklatur unterschied zwischen den Chromaten für dreiwertige und den Chromaten für sechswertige Chromverbindungen; nach der neuen Nomenklatur heißen diese Chromate(III) bzw. Chromate(VI). In Anlehnung an die alten Bezeichnungen soll die neue dicke Chromat(III)schicht Chromatierung heißen. Die Eintragung als Warenzeichen wurde beantragt. 60

Korrosionsschutz der Chromatierung im Vergleich

Während des noch laufenden dritten Praxisversuches in einer Lohngalvanik wurden im wesentlichen Trommelteile, aber auch einige Teile im Gestellverfahren beschichtet. Bild 4 zeigt die Mittelwerte der dort chromatierten Teile sowie

DE 196 38 176 A 1

Praxiswerte von dreiwertigen Blau- und sechswertigen Gelbchromatierungen aus diversen Anlagen.

Bild 4 zeigt Korrosionsschutz von Blau- und Gelbchromatierung im Vergleich zu Chromitierung.

Innerhalb der bisher sechswöchigen Laufzeit des Chromitierungsbades zeigten sich keine signifikanten Änderungen, weder im Korrosionsschutz noch im Aussehen der chromitisierten Teile. Wärmebehandlung bis zu 8 Stunden bei 200°C 5 hatte keinen negativen Effekt auf Korrosionsschutz und Aussehen der Chromitierung, wohingegen sowohl dreiwertige Blau- als auch sechswertige Gelbchromatierungen hier erhebliche Einbußen erleiden.

Bewertung der Ergebnisse

10 Nach diesen Daten wurde also die erste Ausgangshypothese, der Korrosionsschutz von Konversionsschichten auf Zink sei im wesentlichen eine Folge ihrer Barrierefunktion, welche auch ohne sechswertiges Chrom voll erfüllt wäre, vor allem bei der Beschichtung von Gestellteilen bestätigt. Hier waren die Werte im Salzsprühschrank durchgehend gleich gut wie die von Gelbchromatierungen.

15 Etwas anders sieht es bei der Beschichtung im Trommelverfahren aus. Hier wird durch Reibung unter der Last der aufeinander liegenden und durcheinanderfallenden Teile die Schicht zerkratzt, insbesondere beim Entleeren, wenn die Schicht also noch teilweise gelartig ist. Hier war bei den ersten Versuchen die Flächenkorrosion zwar in Ordnung, jedoch der Erstangriff setzte bereits nach 24 Stunden ein.

20 Bei traditionellen Chromatierungen ist es gerade das lösliche Chrom(VI), das unter Korrosionsbedingungen ausgewaschen, über die an Kratzern offenliegende Zinkschicht gespült wird und dort zu einer gewissen Nachchromatierung führt. Dieser Effekt ist bei einer Schicht wie der Chromitierung, die rein aus schwerlöslichen oxidischen Verbindungen besteht, leider nicht gegeben.

25 Um jedoch mit der Chromitierung auch im Trommelverfahren die DIN 50961 für Gelbchromatierungen erfüllen und übertreffen zu können, wurden als Zusatz zur eigentlichen Passivierungslösung verschiedene organische und anorganische Verbindungen getestet, die das freigelegte Zink schützen und damit den Erstangriff des Korrosionsvorganges verzögern sollten. Hier sind sicherlich noch weitere Verbesserungen möglich; mit dem derzeitigen Stand wird je nach Teilespektrum rund 100 h für große, flache sowie scharfkantige Teile und bis über 200 h für gut rollende und kleine Teile bis Erstangriff erreicht.

Ein wesentlicher Vorteil gegenüber Gelbchromatierungen ist die gute Hitzestabilität der Chromitierung.

30

Weitere Schritte

Chromitierung auf Zinklegierungen und für die Feuerverzinkung

35 Ein allgemeiner Nachteil von Zink ist die Ausbildung voluminöser weißer Korrosionsprodukte vor allem in chloridhaltiger Atmosphäre. Ein Ziel vieler Hersteller ist die Beschichtung mit einem zwar kathodisch schützenden Produkt, das jedoch unter Korrosionsbedingungen nicht so stark ausblüht und nach Möglichkeit dunkler gefärbte Korrosionsprodukte hat. Erste Versuche auf Zink/Eisenlegierungen ergaben je nach Verfahren eine dunkelblaue bis gelbe Passivierungsschicht. Diese Farbe ist jedoch so schwach, daß sie durch Ölen oder Versiegeln völlig verschwindet, so daß das mäßig dekorative Aussehen einer unpassivierten Zink/Eisenschicht hervortritt. Der Vorteil jedoch ist in der Tat ein Beschichtungssystem mit hohen Werten bis Erstangriff und hervorragenden Werten bis zur Flächenkorrosion bei gleichzeitig dunkleren, weniger voluminösen Korrosionsprodukten.

40 Feuerverzinkte Teile sind chromitierbar. Die erzeugte Schicht ist dunkelgrau-grünlich und stellt neben einem ausgezeichneten Korrosionsschutz auch einen hervorragenden Haftgrund für eine Lackbeschichtung dar.

45

Anderer Farben

Die natürliche Farbe der Chromitierung auf reinem Zink ist, wie in **Bild 5** gezeigt, transparent mit einer sehr hellen, leicht grünlichen irisierenden Färbung. Diese wäre vermutlich ohne weiteres für technische Anwendungen mit metallischer Optik akzeptabel.

50 Dennoch kann die Schicht für dekorative Zwecke oder zur Kennzeichnung mit organischen Farbstoffen eingefärbt werden. In Zukunft ist es natürlich wünschenswert, auch schwarze deckende Schichten, also eine "Schwarzchromitierung" zu erzeugen. Hierzu ergaben erste Versuch mit der Einlagerung *in situ* erzeugter Schwarzpigmente immerhin recht dunkle Schichten, so daß dieses Ziel sehr wahrscheinlich zu erreichen sein wird.

55

Ausblick

Weitere Eigenschaften, z. B. die Lötbarkeit und die Eignung als Haftgrund für nachfolgende organische Beschichtungen (auch in kontinuierlichen Anlagen), werden derzeit untersucht. In gegenwärtig laufenden Praxisversuchen werden Daten zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit ermittelt und anwendungstechnische Varianten und Verbesserungen erprobt.

60 Da die Chromitierung als neue Schicht noch nicht spezifiziert ist, sind nun die Herausgeber von Normen und Standards eingeladen, die Eigenschaften dieser Beschichtung selbst zu beurteilen.

[1] VOLVO Konzernstandard, STD 5713,102 (12/1990).

[2] VOLVO Standard News, 4 (1991).

[3] Dietrich Henschler in "mensch + umwelt: Risiko!", GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Herausgeber, Heft 8, März 1993, Seiten 65-73.

[4] Firmenschrift, Dacral, (3/1995).

[5] Firmenschrift, Ewald Dörken AG, (11/1991).

[6] T.W. Jelinek, "Galvanisches Verzinken", Bremen G. Leuze Verlag, 1982.

DE 196 38 176 A 1

Tabelle 1

Charakteristik von Zink und Zinklegierungen sowie alternativen Beschichtungen

Beschichtung	Farbe	enthält Chrom(VI)	Korrosionsschutz in h (DIN 50 021 SS)*	hitzebeständig **	Trocknungs-temperatur in °C
Zink+Chromatierung	klar/blau	nein	20-40	(ja)	70
	schwarz	ja	150-300	nein	70
	gelb	ja	200-300	nein	70
	oliv	ja	400-500	nein	70
Zink/Eisen+ Chromatierung	schwarz	ja	400-500	(ja)	70
	gelb	ja	480-600	(ja)	70
Zink/Nickel+ Chromatierung	gelb	ja	500-700	(ja)	70
Dacromet®	metallisch	ja	500(2x3 µm)	ja	300
DELTA-Tone®	metallisch	nein	240(2x4 µm)	ja	200-220

* Neutraler Salzsprühtest, bis zum ersten Auftreten weißer (Überzugs-) Korrosion; für Dacromet® [3] und DELTA-Tone® [4] sind die Werte bis zur Grundmetallkorrosion (Rotrost) angegeben, da diese beiden Beschichtungsarten keinen "Weißrost" zeigen.

** ja: besteht 2 h Wärmebehandlung bei 120°C ohne Verminderung des Korrosionsschutzes

(ja): besteht 2 h Wärmebehandlung bei 120°C mit leichter Verminderung des Korrosionsschutzes

nein: 1 h Wärmebehandlung bei 120°C zerstört den Korrosionsschutz

DE 196 38 176 A 1

Tabelle 2

Chromatierungsverfahren für Zink nach dem Stand der Technik

Typ	Chrom(VI) in der Chromatschicht [5] in mg/m ²	Schichtdicke in nm	Korrosionsschutz im Salzsprühtest** in h bis Erstangriff
Blau (dreiwertig)*	0	25-80	20-40
Gelb	80-220	250-500	200-300
Oliv	300-400	1000-1500	400-500
Schwarz	80-400	250-1000	150-300

* sechswertige Blauchromatierungsverfahren sind veraltet und werden hier nicht betrachtet

** unverletzte Chromatschichten ohne zusätzliche Hilfsmittel wie Versiegelungen, Wachse etc.

Patentansprüche

1. Chrom(VI)freie Chromatschicht für Metalloberflächen, insbesondere solchen von Zink, Cadmium oder Aluminium oder Legierungen dieser Metalle untereinander und/oder mit anderen Metallen, insbesondere mit Eisen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10 einen Korrosionsschutz von mindestens 100 Stunden aufweist; und daß sie im wesentlichen chrom(VI)frei erhältlich ist.
2. Chromatschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie für Zink eine grünliche, rot-grün irisierende Farbe aufweist,
3. Chromatschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schichtdicke > 100 nm ist.
4. Verfahren zum Herstellen von chrom(VI)freien Chromatschichten wenigstens mit dem Korrosionsschutz von herkömmlichen chrom(VI)-haltigen Gelbchromatierungen, wobei man eine Metalloberfläche, insbesondere eine solche von Zink, Cadmium oder Aluminium oder Legierungen dieser Metalle untereinander und/oder mit anderen Metallen, insbesondere mit Eisen mit einer Lösung aus wenigstens einem Chrom(III)-Komplex sowie wenigstens einem Salz behandelt; dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration des Chrom(III)-Komplexes im Vergleich zu einer herkömmlichen dreiwertigen Blauchromatierung erhöht; und/oder man einen Chrom(III)-Komplex mit einer Ligandenaustauschkinetik einsetzt, die schneller als die Fluoridaustauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei erhöhter Temperatur, insbesondere 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, bevorzugt 30 bis 60°C, besonders bevorzugt 40 bis 60°C, behandelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Liganden des Chrom(III)-Komplexes ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus: Chelatliganden, wie Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; und ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; und weiteren Chelatliganden wie Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate, und weiteren Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält (-NR₂, -PR₂ wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder -SR, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist); Phosphinaten und Phosphinatderivaten; sowie deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen Anionen und H₂O.
7. Konzentrat zur Herstellung einer Passivierungslösung für Metalloberflächen, insbesondere solchen von Zink, Cadmium oder Aluminium oder Legierungen dieser Metalle untereinander und/oder mit anderen Metallen, insbesondere mit Eisen, wobei es als passivierende Komponente im wesentlichen Chrom(III) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Chrom(III) in Form wenigstens eines Komplexes mit einer Ligandenaustauschkinetik vorliegt, die schneller als die Fluoridaustauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist.

DE 196 38 176 A 1

8. Konzentrat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Chrom(III)-Komplex ausgewählt wird aus Komplexen mit Chrom (III) und wenigstens einem Liganden aus der Gruppe bestehend aus: Chelatliganden, wie Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; und ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; und weiteren Chelatliganden wie Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate, und weiteren Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält (-NR₂, -PR₂, wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder -SR, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist); Phosphinaten und Phosphinatderivaten; sowie deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen Anionen und H₂O. 5

9. Konzentrat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat in fester oder flüssiger Form vorliegt. 10

10. Konzentrat nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Zusätze enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Versiegelungen, Dewatering-Fluids; und zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertigen Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; schwefelhaltige Ionen, insbesondere Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen, Pigmente, insbesondere Ruß, Pigmentbildner, insbesondere metallische Pigmentbildner; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccativen, insbesondere Cobaltsiccativen; Dispergierhilfsstoffen; sowie Mischungen aus diesen. 15

11. Passivierungsbad zum Passivieren von Metalloberflächen, insbesondere solchen von Zink, Cadmium oder Aluminium, oder Legierungen dieser Metalle untereinander und/oder mit anderen Metallen, insbesondere mit Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß es als passivierende Komponente im wesentlichen Chrom(III) enthält, wobei Chrom(III) in einer Konzentration von ca. 5 bis 100 g/l vorliegt. 30

12. Passivierungsbad nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Chrom(III) in einer Konzentration von ca. 5 g/l bis 80 g/l, insbesondere von ca. 5 g/l bis 60 g/l, besonders bevorzugt von ca. 10 g/l bis 30 g/l, vorzugsweise ca. 20 g/l, vorliegt. 35

13. Passivierungsbad nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert zwischen ca. 1,5 und 3 aufweist. 40

14. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ca. 20 g/l Chrom(III) enthält und einen pH-Wert von ca. 2 bis 2,5 aufweist. 45

15. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Zusätze enthält, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Versiegelungen, Dewatering-Fluids; und zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertigen Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; schwefelhaltige Ionen, insbesondere Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen, Pigmente, insbesondere Ruß, Pigmentbildner, insbesondere metallische Pigmentbildner; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccativen, insbesondere Cobaltsiccativen; Dispergierhilfsstoffen; sowie Mischungen aus diesen. 50

16. Passivierungsbad nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Badtemperatur von ca. 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, bevorzugt 30 bis 60°C, besonders bevorzugt 40 bis 60°C aufweist. 55

17. Verfahren zur Passivierung von Metalloberflächen, insbesondere solchen von Zink, Cadmium oder Aluminium, oder Legierungen dieser Metalle untereinander und/oder mit anderen Metallen, insbesondere mit Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu behandelnden Gegenstände in ein Passivierungsbad gemäß einem der Ansprüche 11 bis 16 eintaucht. 60

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintauchdauer zwischen ca. 15 und 200 Sekunden, insbesondere zwischen ca. 15 und 100 Sekunden, vorzugsweise ca. 30 Sekunden beträgt. 65

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß es ein warm arbeitendes Chromatierungsverfahren mit Spülwasserrückführung über wenigstens 2 kaskadierte Spülstufen, ist. 65

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß in einer der Spülstufen eine Blauchromatierung erfolgt. 65

21. Passivschicht, erhältlich nach einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 17 bis 20. 65

22. Passivschicht nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie einem Gegenstand einen solchen Korrosionsschutz verleiht, daß er im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS, bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10, einen Korrosionsschutz von mindestens 100 Stunden aufweist. 65

23. Passivschicht nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie für Zink eine grünliche, rot-grün iri-

DE 196 38 176 A 1

sierende Farbe aufweist,

24. Passivschicht nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schichtdicke > 100 nm ist.

5

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

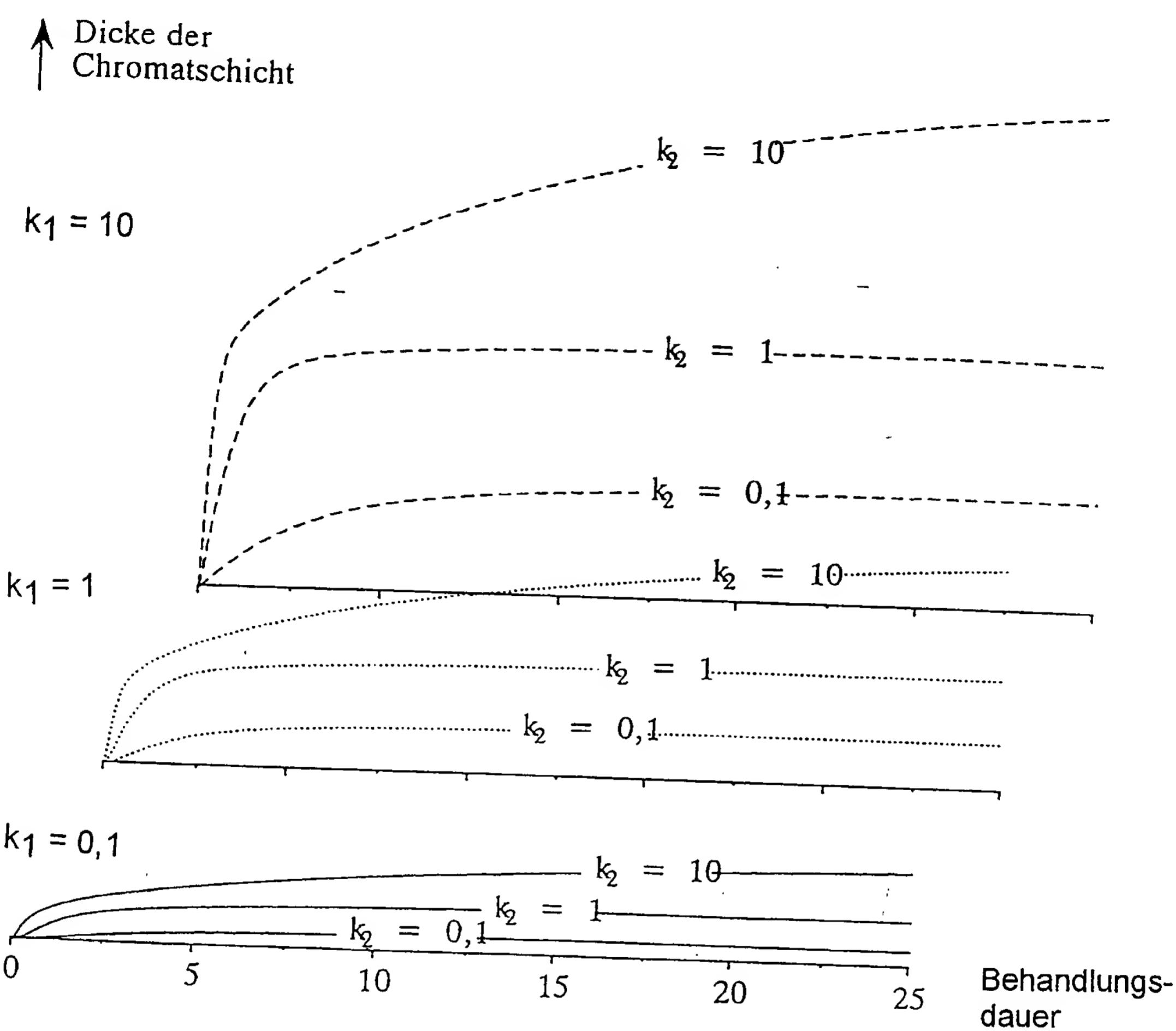


Fig. 1

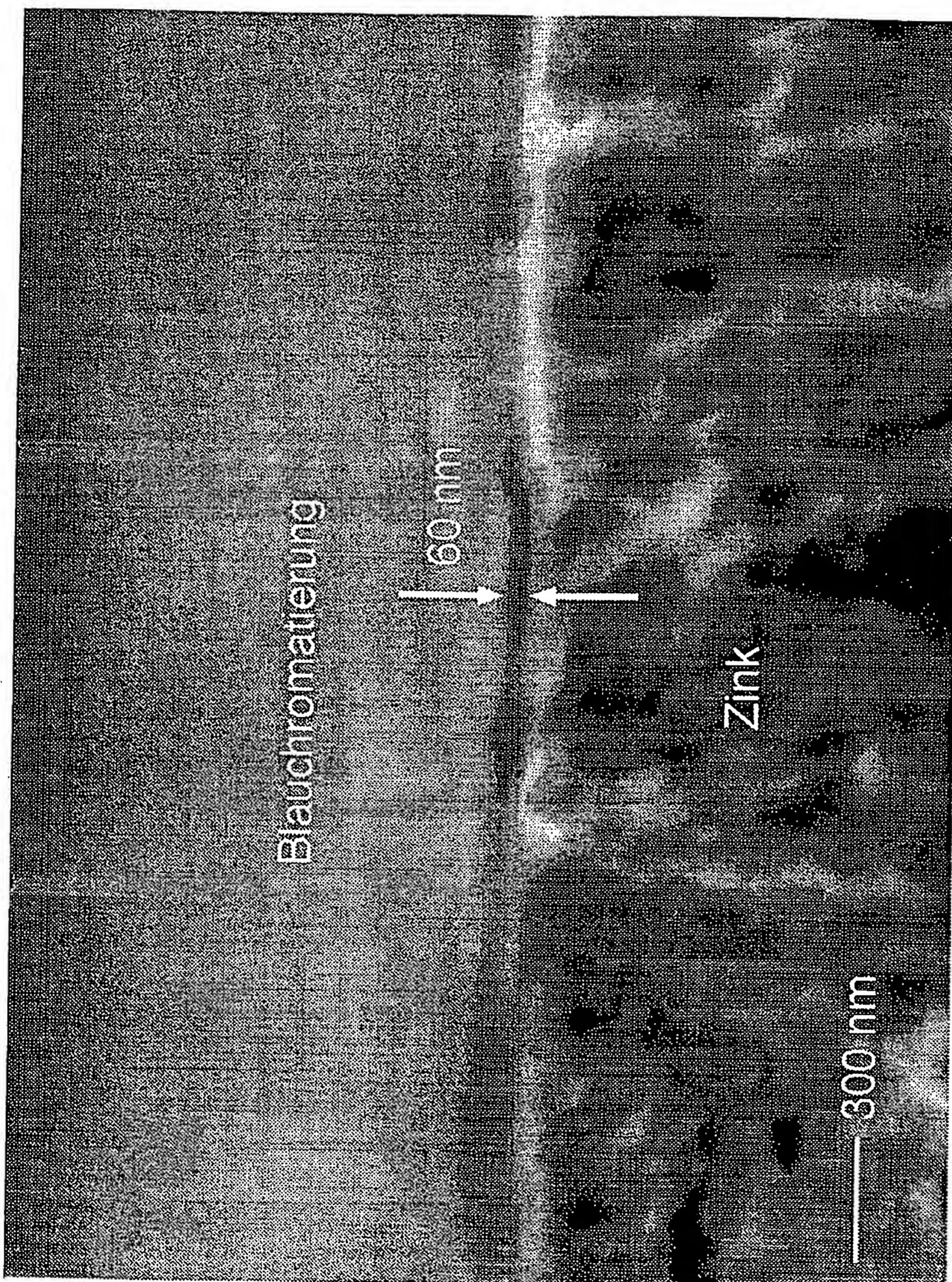


Fig. 2

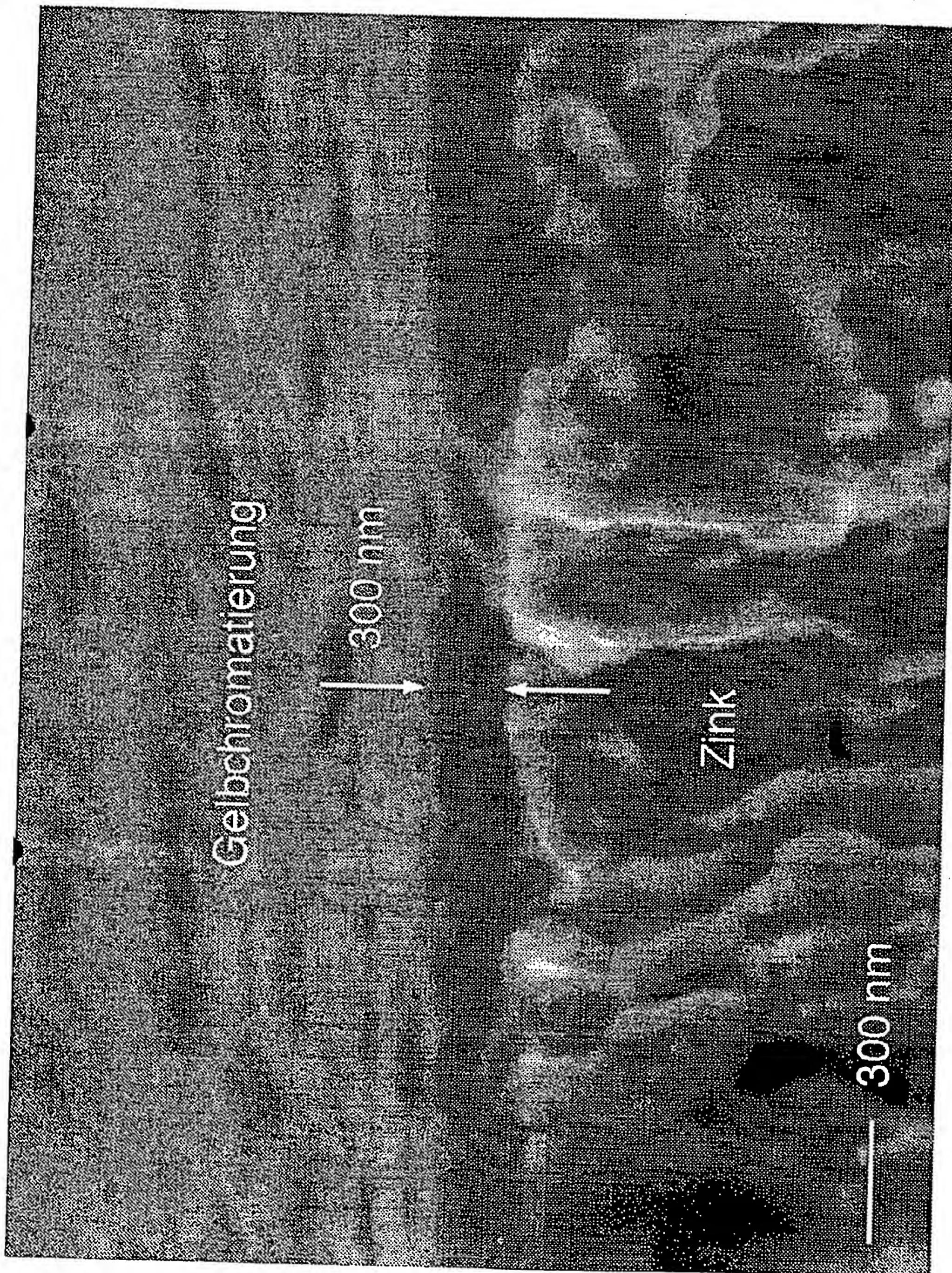


Fig. 3

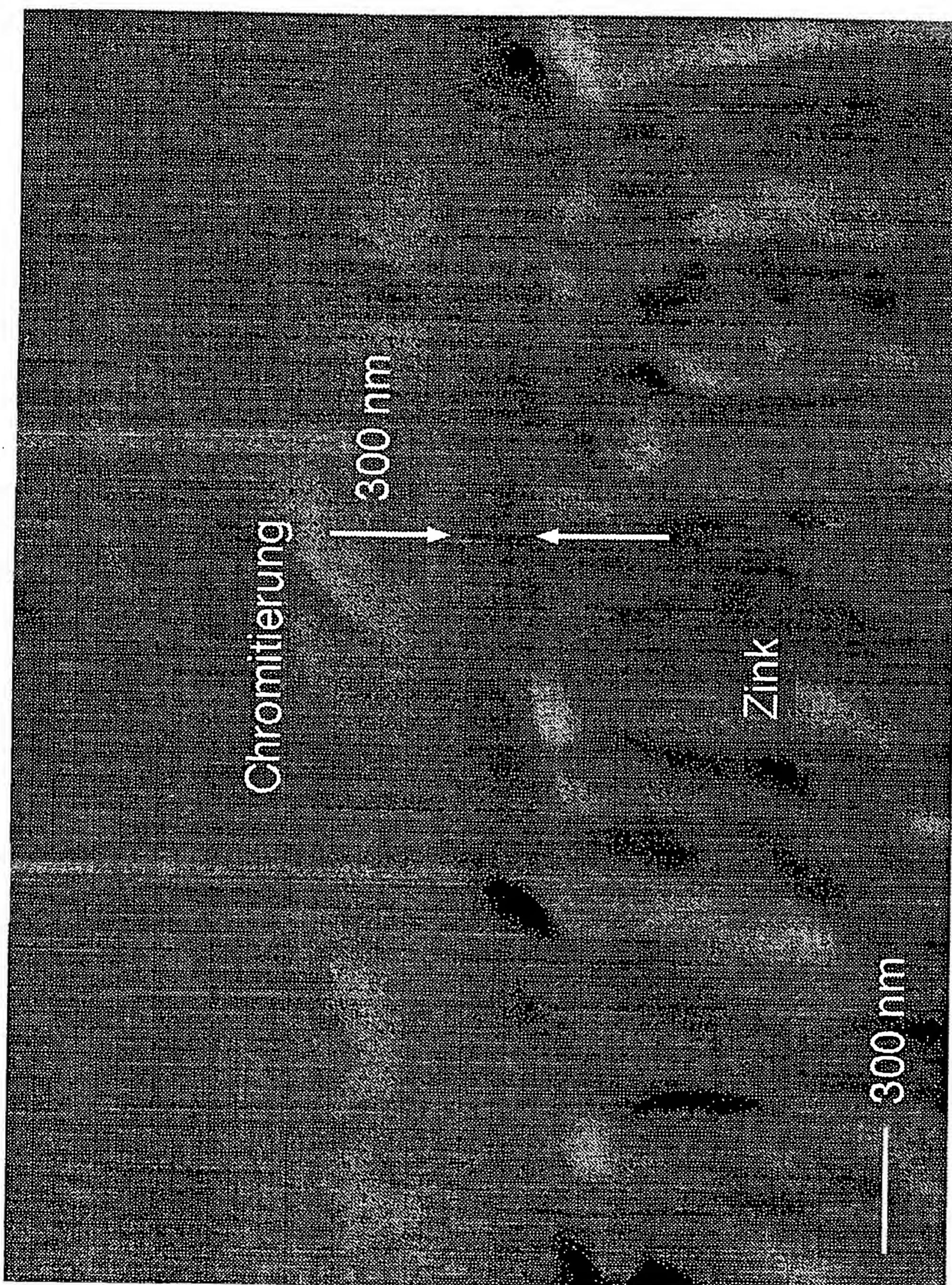


Fig. 4

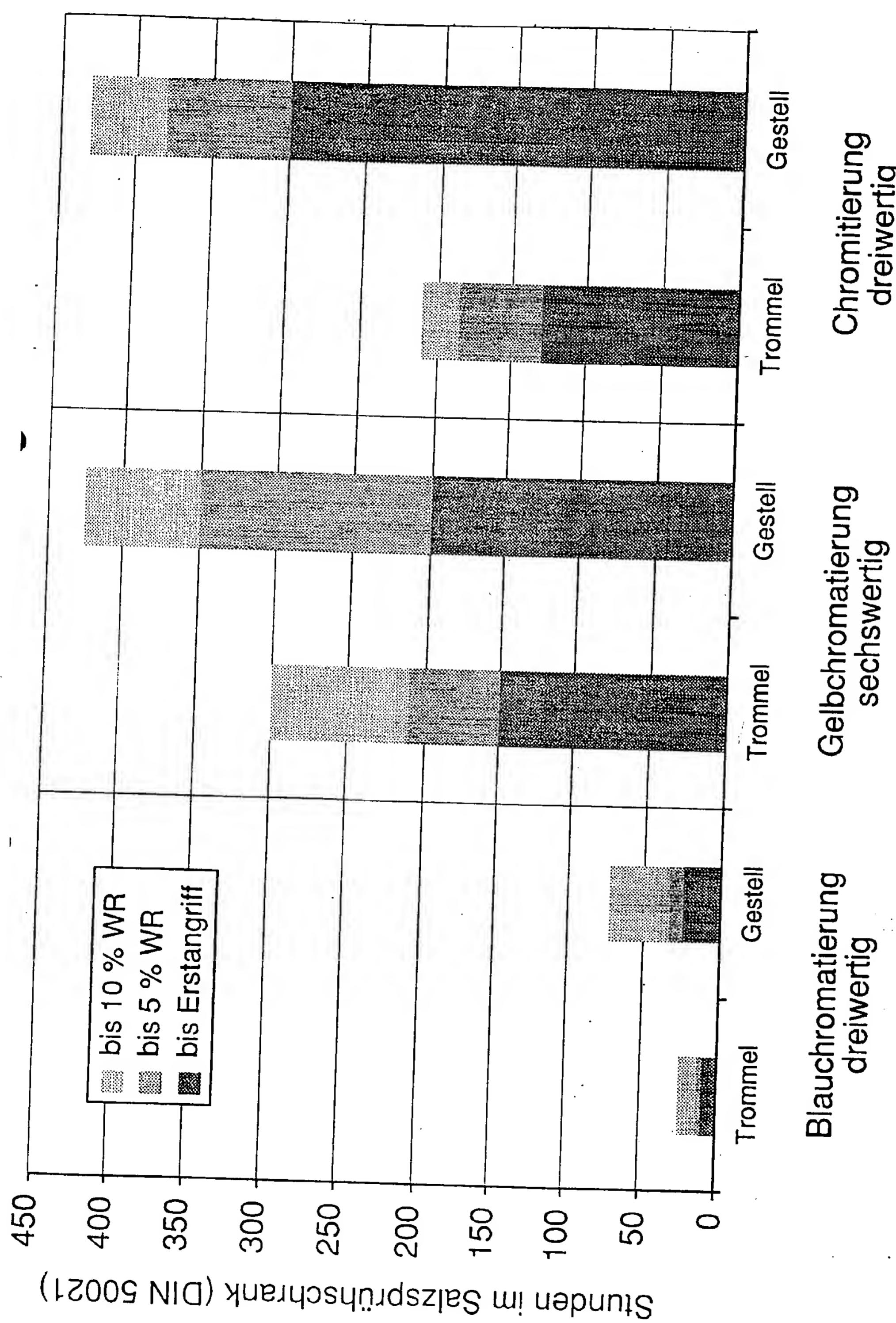


Fig. 5